

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

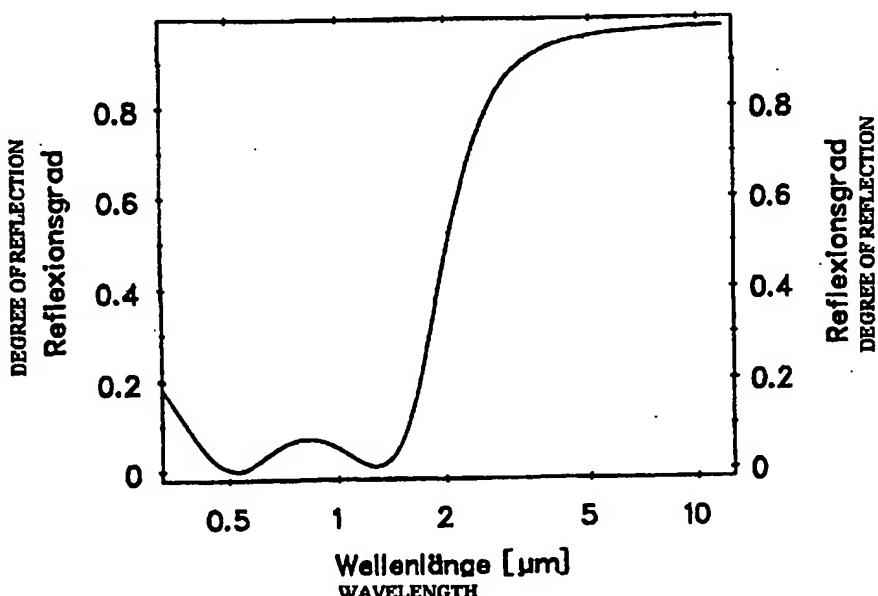


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : F24J 2/48, C23C 18/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37739 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00934		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, HU, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1996 (22.05.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 18 731.8 22. Mai 1995 (22.05.95) DE			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: EISENHAMMER, Thomas [DE/DE]; Lauthstrasse 35, D-80999 München (DE). LAZAROV, Miladin [DE/DE]; Winzererstrasse 138, D-80797 München (DE). SCHELLINGER, Helmut [DE/DE]; Ickstattstrasse 13, D-80469 München (DE).			
(74) Anwalt: SCHÜSSLER, Andrea; Truderinger Strasse 246, D-81825 München (DE).			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SELECTIVE ABSORBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SELEKTIVER ABSORBER



(57) Abstract

This invention relates to a process for producing a selective absorber containing one or more layers of an inhomogeneous material (cermet), in which the inhomogeneous material is produced by the sol-gel process.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines selektiven Absorbers, der eine oder mehrere Schichten eines inhomogenen Materials (Cermet) enthält, wobei das inhomogene Material mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellt worden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung selektiver Absorber

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung selektiver Absorber. Der selektive Absorber enthält ein mittels Sol-Gel-Prozeß hergestelltes inhomogenes Material (Cermet) aus einer nicht-leitfähigen bzw. dielektrischen Matrix mit leitfähigen in die Matrix eingelagerten Partikeln.

5 Cermets bestehen aus einer nicht-leitfähigen oder dielektrischen Matrix, in die leitfähige oder metallische Partikel mit Durchmessern von typischerweise 5-30 nm eingelagert sind. Cermets werden seit längerem als selektive Absorber für 10 solarthermische Anwendungen verwendet (G.A. Niklasson und C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 55, S. 3382 (1984)). Die Cermets stellen ein inhomogenes Material dar, das im kurzwelligen, solaren Spektralbereich (ca. 350-1500 nm) einen hohen Absorptionsgrad aufweist, während im langwelligeren infraroten 15 Spektralbereich der Absorptionsgrad gering ist. Bekannt ist die industrielle Herstellung dieser Cermets für solarthermische Anwendungen mit galvanischen Verfahren (z.B. Nickel-pigmentiertes Al_2O_3) oder durch PVD-Verfahren. Beispiele hierfür sind Molybdän in SiO_2 oder Al_2O_3 (M. Gorlin et al., in Modeling of Optical Thin Films II, M.R. Jacobsen (Hrsg.), Proc. SPIE 1324, S. 214 (1990)) sowie 20 Stahl in amorphem Kohlenstoff α -C:H (B. Window und G.L. Harding, Solar Energy 32, S. 609 (1984)).

Nachteilig bei den galvanischen Verfahren ist, daß für die Umwelt problematische Abfälle der verwendeten Galvanikbäder anfallen. Das PVD-Verfahren ist wegen der benötigten Vakuumanlagen technisch aufwendig und daher teuer. 25 Während mit den galvanischen Verfahren leicht verschiedenste Substratgeometrien beschichtet werden können, ist dies mit PVD-Verfahren nur mit großem Aufwand möglich. Außerdem gelingt es mittels PVD-Verfahren auf unebenen Substraten eher schlecht, die für optische Schichten notwendige geringe Schichtdickentoleranz zu erreichen. Auch lassen sich mit den genannten Verfahren 30 Größe und Form der leitfähigen Partikel sowie deren Volumenanteil in der Matrix nur schwer und nur begrenzt kontrollieren. Diese Faktoren haben aber einen

- 2 -

wesentlichen Einfluß auf die optischen Eigenschaften eines Cermets. Ebenfalls ist es nicht möglich, chemisch kompliziert zusammengesetzte leitfähige Partikel in die Matrix einzubetten. Die Wahl der leitfähigen Partikel ist bei den oben genannten Verfahren stark eingeschränkt, z.B. auf Partikel aus elementar reinen Metallen (z.B. Gold, Kupfer, Nickel, Chrom, Molybdän, Eisen) oder Stahlpartikel. Ein weiteres Problem stellt die Oxidations- und Diffusionsstabilität der oft bei hohen Temperaturen und auch an Luft eingesetzten selektiven Absorber dar. Die selektiven Absorber degenerieren leicht durch Oxidation der Metallpartikel innerhalb der Matrix.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, ein Verfahren zur Herstellung eines selektiven Absorbers bereitzustellen, das leicht und umweltsicher durchzuführen ist und die oben aufgezählten Nachteile vermeidet.

15

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

20

Von den Erfindern wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, zur Herstellung von selektiven Absorbern, die auf Cermets basieren, für die Bereitstellung der Cermets das Sol-Gel-Verfahren anzuwenden.

25

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein seit den 40er Jahren bekanntes Verfahren, insbesondere zur Herstellung von dielektrischen Keramiken und Beschichtungen mit elektrochromen Eigenschaften (z.B. Pach et al, J. of European Ceramic Society, 12 (1993), S. 249-255; Avellaneda C. et al, SPIE Vol. 2255, S. 38-51 (1994); Roy, R., Science Vol. 238, S. 1664-1669 (1987)). Die für einen Sol-Gel-Prozeß üblichen Schritte sind das Anfertigen einer Ausgangslösung, Aufbringen der Lösung auf ein Substrat, Gelieren dieser Lösung bzw. Aufbringen des Gels auf ein Substrat und Übergang des Gels in einen Festkörper, z.B. durch einen Trocknungs- oder Sinterprozeß. Beispielsweise ist es mittels eines solchen Verfahrens möglich einen Feuchtigkeitssensor herzustellen. Dazu werden Rußpartikel in einer Lösung, die durch Hydrolysieren von Siliciumalkoxid in einer bestimmten

- 3 -

Menge Wasser erhalten wurde, dispergiert, wobei man das entstehende Sol (Ausgangslösung) auf einem isolierenden Substrat ausgeliessen lässt und das sich ergebende Gel trocknet und sintert (Patent Abstracts of Japan C-646, Vol. 13, No. 466 (October 20, 1989)).

5

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, einen selektiven Absorber bereitzustellen, der auf einem inhomogenen Material (Cermet) basiert, welches beliebig zusammengesetzte, aber definierte, leitfähige und dielektrische Komponenten enthält. Die Größe, die Form und der Volumenanteil der leitfähigen Partikel kann dabei in weiten Bereichen in definierter Weise variiert werden. Auch die Beschichtung von nicht-planaren Substraten ist problemlos möglich.

10

Erfindungsgemäß wird eine nicht-leitfähige oder dielektrische Matrix, in die leitfähige Partikel eingebettet sind, durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Zur Durchführung des Sol-Gel-Prozesses wird beispielsweise Niobchlorid (NbCl_5) in Butanol aufgelöst und mit Natriumbutoxid(Na(OBu)_n) unter Rückfluß vermischt. Dadurch kommt es zur Bildung von Nb(OBu)_n und NaCl . Nach Abtrennen des NaCl wird ein Vorläufer-Sol erhalten, das durch Mischen mit Eisessig in ein Sol überführt wird. Eine andere Möglichkeit ein Sol (Ausgangslösung) herzustellen ist z.B. eine ca. 20% ige Wasser-Aluminiumhydroxid (Böhmit)-Mischung herzustellen und diese Mischung mit HNO_3 (pH = ca. 2) bei 55°C zu mischen. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Impfkristalle werden in HNO_3 eingemischt und zu dem Böhmit-Hydrogel zugegeben. Die zwei Lösungen werden gründlich gemischt.

15

20 Verschiedenste Dielektrika können derart bzw. auf den Fachmann bekannte Weise in eine Ausgangslösung überführt werden, u.a. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder CeO_2 , und zwar in reiner Form oder als Mischung. In die im Sol-Gel-Prozeß verwendete Ausgangslösung werden erfindungsgemäß leitfähige Komponenten (Partikel) eingebracht, wobei eine Dispersion entsteht. Es ist allerdings auch möglich, die leitfähigen Partikel in das noch nicht allzu viskose entstehende Gel einzubringen. Unter leitfähigen Komponenten werden erfindungsgemäß Materialien verstanden, die bei Raumtemperatur

25

30

- 4 -

(20°C) einen spezifischen elektrischen Gleichstromwiderstand von unter 100000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweisen. Beispielsweise seien Materialien wie quasikristalline Legierungen (D. Shechtman et al., Phys. Rev. Lett. 58 (1984), 1951; "Quasicrystals", C. Janot, Oxford University Press, Oxford, (1992)) genannt, die einen spezifischen Widerstand von ca. 5000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweisen oder geeignet dotierte supraleitende Perowskite, die einen spezifischen Widerstand von ca. 10000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweisen. Auch manche Legierungen, wie Al_2Ru , weisen hohe spezifische Widerstände von 50000 $\mu\Omega\text{cm}$ auf. Im Gegensatz dazu sind dielektrische Materialien isolierend mit einem spezifischen Widerstand (in reinem Zustand) 5 über $10^{10} \Omega\text{m}$. Die optimalen Eigenschaften im infraroten bis sichtbaren Spektralbereich sind entsprechend unterschiedlich: Dielektrika weisen in weiten Teilen des Wellenlängenbereichs einen kleinen Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + ik$ auf, typischerweise unter 0,01. Leitfähige Materialien weisen für Wellenlängen oberhalb der Plasmawellenlänge ein hohes $k > 0,1$ auf. Die für 10 selektive Absorber geeigneten Materialien weisen ein solch hohes k auch im solaren Spektralbereich auf.

15

Erfindungsgemäß weisen die leitfähigen Partikel vorzugsweise Abmessungen im Bereich von $(0,5 \text{ nm})^3$ [= 0,125 nm^3] bis $(1 \mu\text{m})^3$ [= 1 μm^3] auf, besonders bevorzugt im Bereich von $(2 \text{ nm})^3$ bis $(100 \text{ nm})^3$ auf.

20

Als leitfähige Partikel können Partikel aus weitgehend reinen Elementen verwendet werden, wobei jedoch eine geringe Verunreinigung von bis zu 5 Atomprozenten, z.B. mit Sauerstoff oder Kohlenstoff, vorliegen kann. Die leitfähigen Partikel können aus Wolfram, Chrom, Platin, Gold, Silber, Nickel, Kobalt, Eisen, Titan, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Aluminium, Palladium, Vanadium oder Tantal bestehen. Ebenso können die Partikel aus einer Metallegierung oder einer leitfähigen Oxidkeramik bestehen. Unter Metallegierungen sind Materialien zu verstehen, die mit Ausnahme kleiner Verunreinigungen (unter 5 Atomprozent) aus den oben genannten Metallen oder Halbleitern (C, Ge, Si) bestehen. Bei den Metallegierungen ist die Klasse der quasikristallinen Materialien besonders geeignet, da die quasikristallinen Materialien hohe chemische Stabilität und

25

30

- 5 -

ungewöhnliche optische Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt sind quasikristalline Materialien, die die folgenden Summenformeln erfüllen:

$\text{Al}_2\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{X}_d$ mit $8 \leq b \leq 30, 8 \leq c \leq 20, d \leq 12$ und $a+b+c+d=100$
 $\text{Al}_2\text{Cu}_5\text{Co}_2\text{X}_d$ mit $8 \leq b \leq 25, 10 \leq c \leq 20, d \leq 12$ und $a+b+c+d=100$
 $\text{Al}_2\text{Pd}_2\text{Mn}_2\text{X}_d$ mit $15 \leq b \leq 30, 7 \leq c \leq 17, d \leq 5$ und $a+b+c+d=100$
 $\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_2\text{X}_d$ mit $30 \leq b \leq 35, 50 \leq c \leq 55, d \leq 5$ und $a+b+c+d=100$
 $\text{Al}_2\text{Cu}_5\text{Li}_2\text{X}_d$ mit $10 \leq b \leq 15, 25 \leq c \leq 35, d \leq 5$ und $a+b+c+d=100$
 $\text{Al}_2\text{Cu}_5\text{Ru}_2\text{X}_d$ mit $8 \leq b \leq 25, 10 \leq c \leq 20, d \leq 12$ und $a+b+c+d=100$

5

10 In den obigen Formeln bedeutet X eine Verunreinigung, wie z.B. Na, O oder N oder ein oder mehrere der oben aufgelisteten Metalle. Ganz bevorzugt sind quasikristalline Materialien der folgenden Summenformeln: $Al_{65}Cu_{20}Ru_{15}$, $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$, $Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$, $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, $Al_{64}Cu_{22}Fe_{14}$, $Al_{60}Cu_{10}Li_{30}$, $Al_{65}Cu_{10}Li_{30}$, $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$, $Ga_{16}Mg_{32}Zn_{52}$ oder $Al_{70}Mn_9Pd_{21}$.

10

15 Eine andere Gruppe leitfähiger Materialien sind leitfähige Metalloxide, Metallnitride oder Metallcarbide sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind hierbei ZrN , TiN , HfN , CrN oder $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (mit $0,2 < x < 0,8$), WC , ZrC , TiC oder HfC oder ein Oxynitrid MeN_xO_y (mit $\text{Me} = \text{Titan, Zirkonium oder Hafnium}$ und $0,2 < x < 1,5$; $0,2 < y < 2,2$; $0,4 < (x+y) < 2,2$), sowie oxidische Metalle
20 wie RuO_x und IrO_x (A.K. Goel et al., Phys. Rev. B 24, S. 7342, (1981)) und die bei entsprechender Dotierung leitfähigen Perowskite. Dazu zählen auch die häufig supraleitenden Oxidkeramiken, bevorzugt mit den folgenden Zusammensetzungen:

(Me)₂CuO₂ mit Me: Ca, Sr, Ba, Na, K, Lanthaniden

2

MeBa₂Cu₃O₇ mit Me: Y, Lanthanide

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{3-n}\text{O}_{2n+6}$ mit $n = 0, 1, 2$

$Ta_2Ba_xCa_xCu_{3+x}O_{2n+6}$ mit $n = 0, 1, 2$

Die Perowskite sind im kurzwelligen Spektralbereich stark absorbierend und erscheinen oft schwarz. Sie zeichnen sich durch hohe Oxidationsstabilität aus und werden in einem Oxidationsprozeß an Luft bei Temperaturen um 800°C gewonnen.

- 6 -

Mischungen der verschiedenen leitfähigen Partikel erweitern die Möglichkeiten, die optischen Eigenschaften zu variieren.

5 Die leitfähigen Partikel können beispielsweise durch Zerstäuben oder Verdampfen in einer Inertgasatmosphäre (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) oder einer reaktiven Atmosphäre aus Sauerstoff oder Stickstoff oder einer Mischung der Gase bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 10000 Pa, bevorzugt 10 Pa bis 1000 Pa, hergestellt werden. Hierbei entstehen kleine Partikel mit Durchmessern im Bereich von einigen Nanometern bis ca. 70 Nanometer. Größere Partikel können z.B. durch Mahlen hergestellt werden, wobei die Partikel mit Siebverfahren, Windsichten oder elektrostatische Abscheideverfahren in geeignete Größenklassen getrennt werden können. Diese Verfahren haben den Vorteil, daß Partikel mit nahezu beliebiger Zusammensetzung erzeugt werden können und die Größe definiert eingestellt werden kann. Leitfähige Materialien mit Perowskitstruktur werden in einer Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen hergestellt. Der dabei entstehende Sinterkörper besteht aus einzelnen, nanokristallinen Körnern, wobei durch Wahl der Prozeßparameter bei der Festkörpereaktion die Form und Größe der entstehenden Partikel in weiten Bereichen variiert werden kann. Die Partikel werden durch Mörsern getrennt.

10 20 Vorzugsweise werden die leitfähigen Partikel in einem Verfahrensschritt vor Zugabe zu der Ausgangsflüssigkeit bzw. dem Gel mit einer dielektrischen (z.B. oxidischen oder nitridischen) Schicht überzogen. Dies kann in einer reaktiven Atmosphäre aus Sauerstoff und/oder inerten Atmosphäre aus Stickstoff oder Edelgasen oder einer Mischung dieser Gase durch Oxidationsprozesse geschehen. Die Beschichtung kann jedoch auch in einem weiteren Sol-Gel-Prozeß erfolgen. Diese Beschichtung hat mehrere Vorteile. Die Beschichtung kann eine homogene Dispersion der Partikel, ohne Agglomeration der Partikel, in Lösungen erleichtern. Weiterhin kann eine dichte, chemisch stabile Oxidhaut die chemische Stabilität der leitfähigen Partikel erhöhen und Diffusion der leitfähigen Partikel in die dielektrische Komponente verhindern. Besonders bevorzugt werden für den Zweck der Oxidationsstabilisierung stabile Al_2O_3 -Schichten. Auf diese Weise

15 25 30

können leitfähige Partikel gegen chemische Einflüsse und gegen Diffusion mit dichten dielektrischen Schichten stabilisiert werden. Das ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die im eigentlichen Sol-Gel-Prozeß hergestellte dielektrische oder nicht-leitfähige Komponente selbst nicht dicht genug ist, um die eingebetteten leitfähigen Partikel vor Sauerstoffzufuhr zu schützen, was eine Oxidation der leitfähigen Partikel verursachen würde. Auch können die Eigenschaften der inhomogenen Materialien (Cermets) in einem noch weiteren Bereich variiert werden, wenn die die leitfähigen Partikel umgebende Schicht aus einem anderen Material als die dielektrische Komponente besteht. Mit Hilfe des dadurch einstellbaren zusätzlichen Brechungsindexsprunges können die Eigenschaften der inhomogenen Materialien in vorteilhafter Weise weiter auf die Anwendung als selektiver Absorber optimiert werden.

Der Volumenanteil der leitfähigen Partikel im inhomogenen Material kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem weiten Bereich von 0,1-60%, bevorzugt 1-40%, eingestellt werden, wodurch die Eigenschaften des Cermets entsprechend verändert werden. Im Sol-Gel-Prozeß hergestellte Materialien haben üblicherweise Hohlräume im Bereich von 0-20%.

Die inhomogenen Materialien (Cermets) können mittels Streichen, Sprühen, Tauchen oder Schleudern auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht werden. Allerdings kann es dafür notwendig sein, übliche Additive zu verwenden, um die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung bzw. des Gels einzustellen. Damit ist die Beschichtung komplexer Substratgeometrien möglich, insbesondere von Rohren, die z.B. in der solarthermischen Stromerzeugung mit Parabolrinnenkraftwerken als selektive Absorber verwendet werden. Für selektive Absorber wird mindestens eine Schicht des mittels Sol-Gel-Prozeß hergestellten inhomogenen Materials auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht, wobei das Substrat die Metalle Kupfer, Aluminium, Moybdän, Silber, Gold oder deren Legierungen enthält oder daraus besteht. Es ist also auch eine Aufbringung auf mit hochreflektierenden Schichten beschichtete andersartige Substrate möglich. Die selektiven Eigenschaften werden mit Schichtdicken des Cermets im Bereich von 1 nm bis 10

- 8 -

μm , bevorzugt 10 nm bis 1 μm , erreicht. Es resultiert dabei ein selektiver Absorber mit hoher Absorption α_s im solaren Spektralbereich, während die Absorption im langwelligeren infraroten Spektralbereich für Wellenlängen oberhalb ca. 2 μm gering ist, d.h. die Reflexion hoch ist. Der hohe Reflexionsgrad im infraroten Spektralbereich dient der Unterdrückung der Abstrahlungsverluste durch Wärmestrahlung, d.h. der selektiver Absorber weist einen kleinen Emissionsgrad ϵ auf. Die selektiven Eigenschaften können weiter verbessert werden, wenn mehrere Schichten mit unterschiedlichen Anteilen an leitfähigen Partikel verwendet werden. Erfindungsgemäß ist es möglich, entsprechende Schichtsysteme durch mehrmaliges Aufbringen von Schichten mit unterschiedlichen Volumenanteilen der leitfähigen Partikel herzustellen. Weiter können zusätzlich rein dielektrische Schichten zur Verbesserung der Selektivität, d.h. zur Erhöhung des solaren Absorptionsgrads verwendet werden.

15 Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die Figuren erläutert, welche zeigen:

Fig. 1 Reflexionsgrad eines ersten Absorbers ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ -Partikel in einer Al_2O_3 -Matrix auf einem Kupfersubstrat mit einer Al_2O_3 -Antireflexionsschicht) als Funktion der Wellenlänge

20 Fig. 2 Reflexionsgrad eines zweiten Absorbers (TiN-Partikel in einer Al_2O_3 -Matrix auf einem Kupfersubstrat mit einer Al_2O_3 -Antireflexionsschicht) als Funktion der Wellenlänge

25 Die Erfindung wird nun weiter mit Bezug auf die folgenden Beispiele beschrieben:

BEISPIEL 1

30 Quasikristalline, leitfähige Partikel eines Materials der Zusammensetzung $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ werden durch Ultramahlen erzeugt. Die entstehenden Partikel werden bei 400°C unter Sauerstoff bei einem Druck von 100 Pa oxidiert und es

- 9 -

entsteht an der Oberfläche der Partikel eine ca. 8-10 nm dicke Oxidhaut (Al_2O_3), wobei keine weitere Oxidation der Partikel bei einer weiteren Behandlung bei 500°C an Luft unter Normaldruck stattfindet. Die Partikel werden in einer für die Erzeugung eines Sols von Al_2O_3 geeigneten Lösung (z.B. beschrieben in R. Roy, 5 Science 238, S. 1664 (1987)) dispergiert. Da die quasikristallinen Partikel an der Oberfläche mit Al_2O_3 beschichtet sind, ist eine homogene Dispergierung der Partikel in der Lösung unproblematisch. Die Flüssigkeit wird durch Sprühen auf ein Kupfersubstrat aufgebracht und durch eine Temperbehandlung bei 600°C entsteht eine Cermet-Schicht aus quasikristallinen Partikeln in einer Al_2O_3 -Matrix. 10 Diese Schicht weist eine Dicke von 110 nm und einen Volumenanteil von quasikristallinem Material von 30% auf. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine reine Al_2O_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm aufgetragen, die als Antireflexionsschicht dient. Fig. 1 zeigt den Reflexionsgrad dieses Schichtsystems als Funktion der Wellenlänge.

15

BEISPIEL 2

Leitfähige TiN-Partikel werden durch Mahlen mit einem mittleren Korndurchmesser von 20 nm hergestellt. Die leitfähigen Partikel werden in einer für die Erzeugung von Al_2O_3 geeigneten Lösung (z.B. beschrieben in R. Roy, Science 20 238, S. 1664 (1987)) dispergiert. Ein Kupfersubstrat wird durch Schleudern mit der Flüssigkeit beschichtet, durch eine Temperbehandlung bei 600°C entsteht eine Cermet-Schicht mit einem Volumenanteil der leitfähigen Partikel von 20% sowie einer Schichtdicke von 130 nm. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine reine Al_2O_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von 60 nm als Antireflexionsschicht aufgetragen. Fig. 2 zeigt den Reflexionsgrad dieses Schichtsystems als Funktion der Wellenlänge.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines selektiven Absorbers aufweisend eine oder mehrere dünne Schichten auf einem Reflektor-Substrat, wobei mindestens eine der Schichten aus einem inhomogenen Material aus einer nicht-leitfähigen oder dielektrischen Matrix enthaltend leitfähige Partikel besteht,
dadurch gekennzeichnet, daß
 - (a) in der Ausgangslösung des Sol-Gel-Prozesses leitfähige Partikel, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C kleiner als 100000 $\mu\Omega\text{cm}$ ist, dispergiert werden, oder
 - (b) dem während des Sol-Gel-Prozesses entstehendem Gel leitfähige Partikel, deren spezifischer elektrischer Widerstand bei 20°C kleiner als 100000 $\mu\Omega\text{cm}$ ist, zugemischt werden,
und
 - (c) die Schritt (a) entstehende Dispersion bzw. das in Schritt (b) entstehende Gel auf ein Reflektor-Substrat aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangslösung aus einem nicht-leitfähigen oder dielektrischen Material ausgewählt ist aus der Gruppe Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder CeO_2 oder einer Mischung davon, hergestellt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als leitfähige Partikel solche mit einem Imaginärteil k des komplexen Brechungsexponenten der leitfähigen Partikel im solaren Wellenlängenbereich von 350 bis 1500 nm größer als 0,1 verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel regelmäßig oder unregelmäßig geformt sind und Volumina im Bereich von $(0,5 \text{ nm})^3$ bis $(1 \mu\text{m})^3$ aufweisen.

- 11 -

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel zu mindestens 95 Atomprozenten aus nur einem metallischen Element ausgewählt aus der Gruppe Wolfram, Chrom, Platin, Gold, Silber, Nickel, Kobalt, Eisen, Titan, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Aluminium, Palladium, Vanadium und Tantal bestehen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel aus einer Metallegierung, einem leitfähigen Metall-oxid, -nitrid oder -carbid oder Mischungen davon oder aus einer Oxidkeramik bestehen.
15. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung Edelstahl, Messing oder Konstantan ist.
20. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung zumindest teilweise in einer quasikristallinen Phase vorliegt, wobei der Volumenanteil der quasikristallinen Phase in den leitfähigen Partikel 40% übersteigt.
25. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Nitrid ZrN , TiN , HfN , CrN oder $Ti_xAl_{1-x}N$ (mit $0,2 < x < 0,8$) ist, das leitfähige Carbid WC , ZrC , TiC oder HfC ist oder ein Oxynitrid MeN_xO_y (mit $Me = Titan, Zirkonium oder Hafnium$ und $0,2 < x < 1,5$; $0,2 < y < 2,2$; $0,4 < (x+y) < 2,2$)
30. Verfahren nach Anspruch 6, daß das leitfähige Oxid RuO_x , IrO_x , ein hoch-dotierter Halbleiter oder eine oxidische Keramik mit Perowskit-Struktur ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekenn-

- 12 -

zeichnet, daß ein Gemisch leitfähiger Partikel verschiedener Zusammensetzung verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel durch Verdampfen oder Zerstäuben in einer Inertgasatmosphäre oder einer reaktiven Atmosphäre aus Sauerstoff oder Stickstoff oder einer Mischung der Gase bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 10000 Pa hergestellt werden.

5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähigen Partikel vor der Dispersion in der Ausgangsflüssigkeit oder dem Gel mit einer dielektrischen Schicht überzogen worden sind.

10 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Dispersion bzw. des Gels auf das Reflektor-Substrat durch Streichen, Sprühen, Tauchen oder Schleudern erfolgt.

15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Schicht des inhomogenen Materials auf dem Reflektor-Substrat eine Dicke von 10 nm bis 10 μm hat.

20 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reflektor-Substrat, auf das die mindestens eine Schicht aus inhomogenem Material als Absorberschicht aufgebracht wird, die Metalle Kupfer, Aluminium, Moybdän, Silber, Gold oder deren Legierungen enthält.

25 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß neben der mindestens einen Schicht aus inhomogenem Material auch weitere Absorber- und/oder Antireflexions-Schichten auf

30

- 13 -

dem Reflektor-Substrat aufgebracht sind.

18. Selektiver Absorber herstellbar nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-17.

1/1

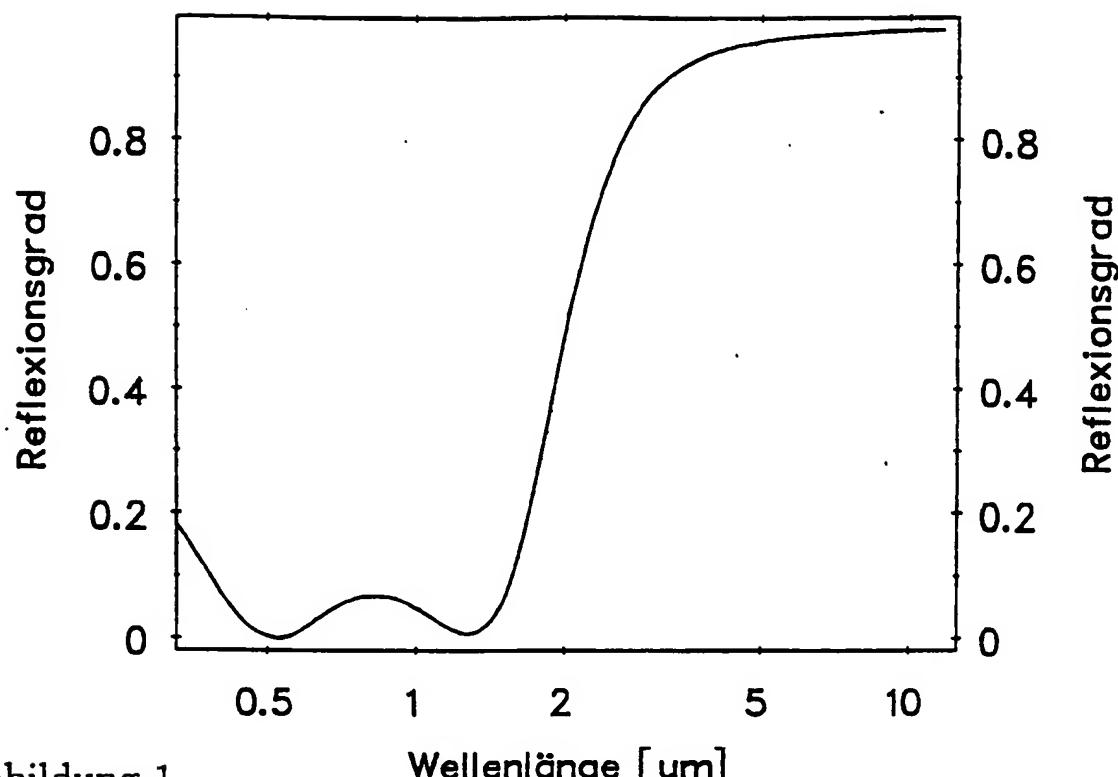


Abbildung 1

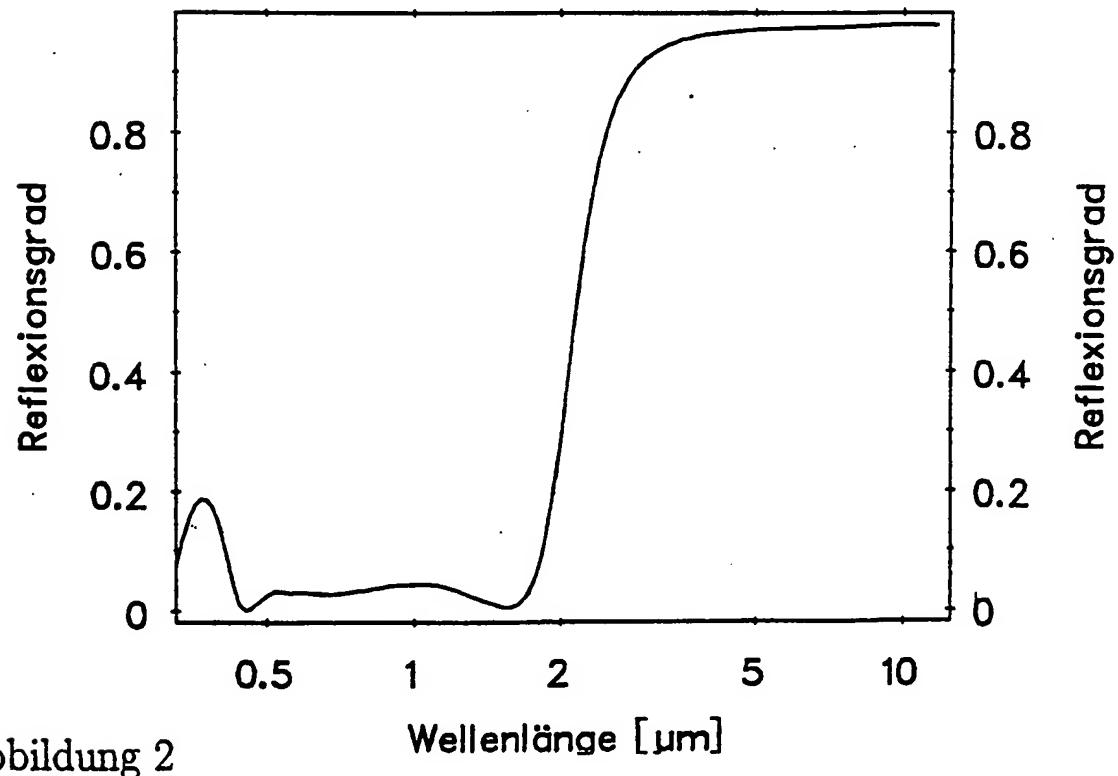


Abbildung 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 96/00934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 F24J2/48 C23C18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 F24J C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 037 014 (GITTLEMAN) 19 July 1977 see column 1, line 57 - column 2, line 16; figure 1 ---	1,18
Y	EP,A,0 495 459 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV) 22 July 1992 see page 1, line 1 - page 2, line 4 see page 15, line 12 - page 15, line 22 ---	1,18
A	EP,A,0 147 603 (RUHRCHEMIE AG) 10 July 1985 see page 2, line 1 - page 8, line 2 ---	1 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

11 September 1996

17.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl

Authorized officer

Reltzuna. F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 96/00934

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 4, no. 1, 1 January 1995, DORDRECHT, pages 37-47, XP000482698 ZHAO G ET AL: "PREPARATION OF TiO ₂ COATING FILMS CONTAINING PD FINE PARTICLES BY SOL-GEL METHOD" ---	1,2
A	SOLAR ENERGY MATERIALS, vol. 14, 1986, AMSTERDAM NL, pages 269-287, XP002013046 PETTIT ET AL: "use of sol-gel thin films in solar energy applications" ---	1
P,A	DE,C,44 25 140 (EISENHAMMER ET AL) 13 July 1995 see the whole document -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int' onal Application No
PCT/DE 96/00934

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4037014	19-07-77	NONE		
EP-A-495459	22-07-92	DE-A-	4100990	16-07-92
EP-A-147603	10-07-85	DE-A-	3342654	13-06-85
DE-C-4425140	13-07-95	AU-A- WO-A-	3078495 9602798	16-02-96 01-02-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00934

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 F24J2/48 C23C18/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 F24J C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,4 037 014 (GITTLEMAN) 19.Juli 1977 siehe Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 16; Abbildung 1 ---	1,18
Y	EP,A,0 495 459 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV) 22.Juli 1992 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 4 siehe Seite 15, Zeile 12 - Seite 15, Zeile 22 ---	1,18
A	EP,A,0 147 603 (RUHRCHEMIE AG) 10.Juli 1985 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 2 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11.September 1996

17.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Bevollmächtigter Bediensteter

Beltzung, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/00934

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 4, Nr. 1, 1.Januar 1995, DORDRECHT, Seiten 37-47, XP000482698 ZHAO G ET AL: "PREPARATION OF TiO ₂ COATING FILMS CONTAINING PD FINE PARTICLES BY SOL-GEL METHOD" ---	1,2
A	SOLAR ENERGY MATERIALS, Bd. 14, 1986, AMSTERDAM NL, Seiten 269-287, XP002013046 PETTIT ET AL: "use of sol-gel thin films in solar energy applications" ---	1
P,A	DE,C,44 25 140 (EISENHAMMER ET AL) 13.Juli 1995 siehe das ganze Dokument -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4037014	19-07-77	KEINE		
EP-A-495459	22-07-92	DE-A-	4100990	16-07-92
EP-A-147603	10-07-85	DE-A-	3342654	13-06-85
DE-C-4425140	13-07-95	AU-A- WO-A-	3078495 9602798	16-02-96 01-02-96